

JP2001519857

Publication Title:

JP2001519857

Abstract:

Abstract not available for JP2001519857 Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

BEST AVAILABLE COPY

This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Stroke of Color, Inc.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2001-519857
(P2001-519857A)

(43) 公表日 平成13年10月23日 (2001.10.23)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード (参考)
D 0 1 D 5/088		D 0 1 D 5/088	
D 0 1 F 6/62	3 0 1	D 0 1 F 6/62	3 0 1 P
	3 0 2		3 0 2 D

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願平9-540189
(86) (22) 出願日 平成9年5月7日 (1997.5.7)
(85) 翻訳文提出日 平成10年11月9日 (1998.11.9)
(86) 国際出願番号 PCT/US97/07775
(87) 国際公開番号 WO97/42361
(87) 国際公開日 平成9年11月13日 (1997.11.13)
(31) 優先権主張番号 08/643,925
(32) 優先日 平成8年5月7日 (1996.5.7)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 ノース・キャロライナ・ステイト・ユニヴァーシティ
アメリカ合衆国、27695-7003 ノース・キャロライナ、ローリー、ホラデイ・ホール 103、キャンパス・ボックス 7003
(72) 発明者 ククロ、ジョン・エイ
アメリカ合衆国、27612 ノース・キャロライナ、ローリー、レンジクレスト・ロード 1900
(74) 代理人 弁理士 奥山 尚男 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超配向結晶性フィラメント及びその製造方法

(57) 【要約】

ファイバーを形成する合成ポリマー融体を液体等温浴中に押し出し、フィラメントを浴から引き出し、次に極めて低い延伸比で後処理することによって、高靱性、高寸法安定性、高モジュラス、及び高分率の緊縮連結 (taut-tile) 分子の組み合わせの、超配向の結晶性合成フィラメントが製造される。配向を増大し、安定した延伸量の生成を促進するために、該浴は好ましくは、ポリマーのガラス転移温度より少なくとも約30℃上の温度に維持する。このように製造したポリマーフィラメントは、極めて高い複屈折、高靱性とモジュラス、高寸法安定性、及び高分率の緊縮連結 (taut-tile) 分子を有する点で、特徴的である。

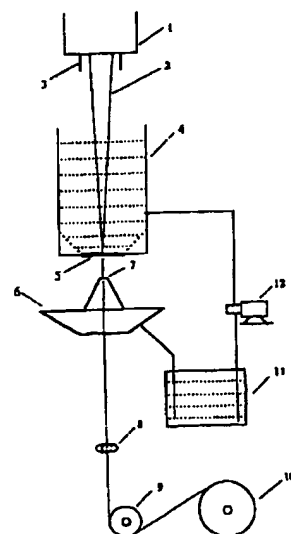


FIG. 1

【特許請求の範囲】

1. 少なくとも約9%の緊縮連結(taut-tie)分子及び約10%以下の熱収縮を有する延伸熱可塑性ポリマーフィラメント。

2. 上記フィラメントが約0.2以上の複屈折を有する請求項1に記載のフィラメント。

3. 上記フィラメントが少なくとも約13.5%の緊縮連結(taut-tie)分子を有する請求項1あるいは2に記載のフィラメント。

4. 上記フィラメントがデニール当たり約4グラムより高いLASE-5%値を有する請求項1から3のいずれかに記載のフィラメント。

5. 上記フィラメントがポリエステルからなる請求項1から4のいずれかに記載のフィラメント。

6. 上記フィラメントがポリエチレンテレフタレートからなる請求項5に記載のフィラメント。

7. 上記フィラメントがデニール当たり少なくとも約100グラムのモジュラスを有する請求項1から6のいずれかに記載のフィラメント。

8. 上記フィラメントが1デニール当たり少なくとも約9グラムの靱性を有する請求項1から7のいずれかに記載のフィラメント。

9. ファイバーを形成する溶融熱可塑性ポリマーを該ポリマーのガラス転移温度より少なくとも約30℃上の温度の液体浴中にフィラメントの形で押し出し、該浴を通過するフィラメントに応力をかけるために、フィラメントを3000m/分より大きい速度で該浴から引き出し、フィラメントを約1.5以下の延伸比で延伸することを含むプロセスにより製造する熱可塑性ポリマーフィラメント。

10. フィラメントが少なくとも約9%の緊縮連結(taut-tie)を含む請求項9に記載のフィラメント

11. フィラメントが約10%以下の熱収縮を有する請求項9あるいは10に記載の熱可塑性ポリマーフィラメント。

12. フィラメントがデニール当たり約100グラムより高いモジュラスを有する請求項9から11のいずれかに記載のフィラメント。

13. フィラメントが約0.2より高い複屈折を有する請求項9から12のいずれかーに記載のフィラメント。

14. フィラメントがデニール当たり約9グラムより高い靱性を有する請求項9から13のいずれかーに記載のフィラメント。

15. フィラメントを延伸するステップが約1.2以下の延伸比で行なわれる請求項

10から14のいずれかーに記載のフィラメント。

16. フィラメントがポリエステルから形成される請求項9から15のいずれかーに記載のフィラメント。

17. フィラメントがポリエチレンテレフタレートから形成される請求項9から15のいずれかーに記載のフィラメント。

18. フィラメントが1デニール当たり約35グラムより高い最終モジュラスを有する請求項9から17のいずれかーに記載のフィラメント。

19. フィラメントが1デニール当たり約50グラムより大きい最終モジュラスを有する請求項18に記載のフィラメント。

20. 0-5パーセントの間の歪みの荷重-脱荷重サイクルにかけられているフィラメントの50回目の応力-歪み曲線において2.25gpdの応力をかけた時の伸びが、約3.4%以下である請求項1から19のいずれかーに記載のフィラメント。

21. 降伏点後の最大モジュラスが初期モジュラスよりも少なくとも約10g/d高い、請求項1から20のいずれかーに記載のフィラメント。

22. 最大モジュラスが初期モジュラスよりも少なくとも約20g/d大きい請求項21に記載の熱可塑性ポリマーフィラメント。

23. 初期モジュラスが少なくとも約110g/dである請求項21に記載の熱可塑性ポリマーフィラメント。

24. ファイバーを形成する溶融熱可塑性ポリマーをフィラメント(2)の形で押し出し、このように押し出したフィラメントをポリマーのガラス転移温度より少なくとも約30℃上の温度の液体浴(4)中に導き、浴を通過するフィラメントに応力をかけるために、フィラメントを3000m/分より大きい速度で浴から引き出し、次に

、フィラメントを約1.5以下の延伸比で延伸することを含む高度配向、高韌性、高寸法安定性の溶融紡糸した熱可塑性ポリマーフィラメントを製造するプロセス

。

27.更に、浴中でフィラメントに等温結晶化条件をもたらすために、液体浴を熱可塑性ポリマーのガラス転移温度より少なくとも約30℃上の温度に維持することを含む請求項26に記載のプロセス。

28.上記延伸ステップがフィラメントを約1.3以下の延伸比で延伸することを含む請求項26あるいは27に記載のプロセス。

29.フィラメントを延伸する上記ステップが少なくとも約9%の緊縮連結(taut-tie)分子を有するフィラメントを生成するように延伸することを含む請求項26から28の一に記載のプロセス。

30.上記押し出しステップがポリエステルを押し出すことを含む請求項26から29の一に記載のプロセス。

31.上記延伸ステップが少なくとも約13.5%の緊縮連結(taut-tie)分子を有するフィラメントを生成するように延伸することを含む請求項26から30の一に記載のプロセス。

32.フィラメントを延伸する上記ステップが1デニール当たり約9グラムより高い韌性を有するフィラメントを生成するように延伸することを含む請求項26から31の一に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

超配向結晶性フィラメント及びその製造方法

発明の背景

発明の分野

本発明は、卓越した機械的性質の高度配向結晶性合成フィラメントの製造プロセスに関し、また、そのように製造されたフィラメントに関する。

特に、本発明は、高度配向、高モジュラス、高靱性、及び高寸法安定性を有する合成フィラメントを溶融紡糸し、後処理するプロセスを提供する。

合成ポリマー材料からフィラメントあるいはファイバーを生産するために、通常、工業的に使用している溶融紡糸プロセスは次の通りである。ファイバーを形成するポリマーを紡糸口金の孔から溶融押し出しして、フィラメントを成形し、続いてフィラメントを固化するために急冷プロセスにより冷却する。通常、フィラメントはランダムな非晶質状態にあり、低結晶性、低配向、劣った機械的性質（すなわち、靱性、初期モジュラス等）しか示さないもので、通常、1つ以上のステップで延伸して分子配向を増大させ、更に望ましい物理的性質を付与する。後処理したフィラメントは通常、比較的高強度を有するが、熱収縮が高レベルであることから証明付けられるように、寸法安定性は低い。ファイバーの寸法安定性の2つの主要パラメーターは、LASE-5%（5%の特定延びでの荷重）及び高温での熱収縮である。これらのファイバーは、フィラメントが高

温に曝されるタイヤコードあるいは類似の製品の製造にしばしば使用されるので、寸法安定性のレベルが低いと、引き続いての使用に問題になることがある。

ポリエチレンテレフタレート（PET）等の市販ポリエステルフィラメント用の従来の2ステップ生産プロセスは例えば、次のように行なわれる。溶融ポリマー材料を紡糸口金から押し出してフィラメントを成形し、普通、空気あるいは液体浴で急冷することによりフィラメントを固化する。固化した後、フィラメントを巻き取る。引き続いて、紡糸したままのフィラメントは、約1.8-6.0の延伸比で延伸とアニールにかけられる。得られた後処理したファイバーは通常、紡糸したままのものよりも機械的性質が改善され、通常、8-9gpdの靱性、10-15%の伸び、及

び80-100gpdの初期モジュラスに到達する。しかしながら、寸法安定性、及び特に熱収縮は、望ましくない程高い傾向にある。加えて、これらのフィラメントの機械的限界は多くの最終用途には受け入れ可能であるが、改良の余地が多い。更に、後処理で使用する延伸比が高いために、フィラメントの破損が延伸プロセスにおいて起こることがある。

タイヤコードなどの製造に使用する高モジュラス、低熱収縮のPETヤーンを製造する試みがなされている。これらのフィラメントのいくつかにおいては、熱収縮は若干改善されたが、強度及び初期モジュラスは、低いレベルの熱収縮を達成するために、ある程度犠牲にされている。従来の2ステッププロセスにより製造されるのと同等あるいはより良好な性質を持つ、更に十分に配向した結晶性PETファイバーを単一ステップで製造するプロセスが2ステッププロセスに関連するコストを克服する手段として提案された。この目的で、多くの研究者が高速紡糸に基づ

く技術を探索している。1979年、デュポン(アール・イー・フランクフォート、ビー・エッチ・ノックス、米国特許第4,134,882号)は、7000m/分の高速紡糸に基づく技術について説明し、良好な寸法熱安定性と染色性を有する配向した結晶性PETフィラメントを提供した。しかしながら、このファイバーの機械的性質は、従来の2ステッププロセスにより製造される、十分に配向したヤーンになお劣るものである。

上記の研究に併行して、高速紡糸研究についての報告が1970年後半以来の文献で見られる。高速紡糸したPETファイバーの性質と構造のキャラクタリゼーションは、充分になされている。高速紡糸したファイバーの典型的な特性は、従来の高度配向ヤーンに比較して、低靱性、低ヤングモジュラス及び大きな伸びである(ティー・カワグチ、「高速ファイバー紡糸(High Speed Fiber Spinning)」、エー・ジアビッキ及びエッチ・カワイ編、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ、ニューヨーク、1985、8頁)。更に最近では、紡糸したPETに対して12,000m/分迄の巻き取り速度が報告されている。しかしながら、紡糸したままのファイバーの配向と結晶化度は、ある臨界速度で最大値に達し、それ以上では、著しい径方向の不均一性

とマイクロボイド等の深刻な欠陥が成長し始める。結果として、先行の単一ステップのプロセスは、従来プロセスで到達している機械的性質を達成できず、十分満足できるものでない。単一ステップのプロセスにより高性能ファイバーを製造する、他のもっと成功を収めている試みが、共に権利譲渡された米国特許第5,268,133号、第5,149,480号、第5,171,504号、及び第5,405,696号に開示されており、これらをすべて引用することにより本明細書一部をなすものとする。これらの特許に記述されているプロセスでは、紡糸操作のスレッドライン

(threadline)動力学を改良し、単一ステップのプロセスで十分に配向した結晶性ファイバーを製造する。このプロセスは、紡糸スレッドラインの応力と温度プロフィールを同時に変更することを含む。更に特定すれば、ファイバーを形成する溶融熱可塑性ポリマーをフィラメントの形で押し出し、フィラメントを浴中のフィラメントに対して高応力と等温結晶化条件を同時に与える液体浴に導く。フィラメントを浴から引き出し、次に3000-7000m/分のオーダーの速度で巻き取る。

このようにして製造したフィラメントは、高レベルの分子配向で、高い複屈折を有する。また、このフィラメントは高いレベルの径方向の均一性と、特に径方向の複屈折の高い均一性を有することで特徴付けられる。⁶⁹⁶特許で議論されているように、LIBの紡糸したままのフィラメントは、結晶質配向係数(f_c)と非晶質配向係数(f_a)の間に独特の関係、すなわち、 f_c が0.9以上で、パーセント結晶化度が40以下の場合、 $f_c/f_a \leq 1.2$ を示す。この特許出願の開示に先立ち、この独特の関係の原因は理解されるに至っていなかったが、現在では、第3の形態的な相の存在に原因があるという証拠がある。

上述の液体等温浴(LIB)紡糸プロセスにより製造される紡糸したままのフィラメントは、従来の2ステッププロセスで製造されるものと機械的に匹敵する。しかしながら、紡糸したままのファイバーは比較的低結晶性であり、モジュラス、靱性等の機械的性質の理論的限界に達しない。

発明の概要

本発明は、例えばポリエチレンテレフタレート等のポリエステルファイバーを形成する熱可塑性ポリマーから高寸法安定性、超配向、高靱性のファイバーを

提供する。ファイバーを形成する溶融熱可塑性ポリマ

ーを紡糸口金を通して押し出し、共に権利譲渡された米国特許第5,268,133号、第5,149,480号、第5,171,504号、及び第5,405,696号に開示した方法で液体等温浴(Liquid Isothermal Bath:LIB)に入れることによって、フィラメントを製造する。好ましくは、ポリマーのガラス転移温度の少なくとも30℃上の温度に維持した液体等温浴によりスレッドラインに沿って高い応力が与えられ、結果として比較的高靱性の超配向フィラメントが形成される。しかしながら、フィラメントは所望よりも寸法安定性が低く、機械的性質の理論的限界に達することはできない。更に、破断時の伸びが低いことは、高度な分子配向を示唆し、後処理を受ける余地が殆どないことを意味する。

しかしながら、液体等温浴紡糸フィラメントを極めて低い延伸比で延伸することにより、熱収縮の減少と特定伸びでの荷重の増大により証明されるように、物理的性質、特に、靱性、モジュラス、及び寸法安定性が著しく改善される。加えて、フィラメントは緊縮連結(taut-tie)分子の比率が高く、これが種々の物理的性質の大きな改善に著しく貢献していると考えられる。本発明のプロセスにより製造したフィラメントは、従来の1ステップあるいは2ステッププロセスで到達できなかった独特の組み合わせの物理的性質を有する。

図面の簡単な説明

本発明の特徴及び利点のいくつかは、既に説明したが、次の詳細な説明及び付随する図面から他の特徴及び利点が明白になるであろう。

図1は、このプロセスを実施し、本発明の製品を製造するために、紡糸したままのフィラメントを製造するための装置の概略表示である。

図2は、本発明による紡糸したままのフィラメントを後処理するため

の装置の概略表示である。

図3は、後処理の前及び後の紡糸したままの従来のフィラメントとLIB紡糸のファイバーの巻き取り速度対複屈折の関係のグラフ表示である。

図4は、後処理の前及び後の従来のフィラメントとLIB紡糸のファイバーに対

する比率で表わした半径対複屈折の関係のグラフ表示である。

図5は、サンプルの種々のファイバーに対する緊縮連結(taut-tje)分子の比率対初期モジュラスのグラフ表示である。

図6は、例2のサンプルB、D、E及びFに対する歪み対応力のグラフ表示である。

図7は、例2のサンプルB、D、E及びFに対する歪み対モジュラスのグラフ表示である。

図8は、0から5パーセントの歪みでの50回目の荷重-脱荷重サイクルにおける歪み対応力のグラフ表示である。

発明の詳細な説明

本発明は、従来の1ステップあるいは2ステップ溶融紡糸プロセスで到達できなかった組み合わせの性質を有するポリマーフィラメントを製造するプロセスを含む。「発明の背景」で上述したように、高性能ポリマーフィラメントを製造する先行技術の方法は、2ステップ(すなわち、押し出し+後処理)あるいは1ステップ(押し出し+後処理の必要性を回避するためのスレッドラインの改良)によりなされている。それぞれのプロセスは、理論的な機械的性質と所望の寸法安定性を達成できない点で十分に満足なものでなく、むしろ、従来プロセスでは通常、一つの性質を得るためには、他の性質とのトレードオフが必要である。

本発明の製造プロセスによって、従来、到達できなかった組み合わせ

の性質のフィラメントを製造することが可能になり、以前の従来プロセスのどちらによって製造されるものより優れたフィラメントが得られる。このプロセスは、ポリプロピレン、ナイロン等の他の結晶性ポリマーにも適用できると考えられるが、例示の目的でポリエチレンテレフタレート等のポリエステルに関して述べる。

図1は本発明のプロセスで使用する紡糸したままのフィラメントを製造することができ装置の概略表示である。本発明のプロセスによりフィラメントを製造するために、PET等のファイバーを形成する熱可塑性ポリマーを紡糸口金1から溶融押出して、フィラメントを成形する。

押し出し物2は、295℃に加熱した短い(5cm)スリーブ3を通り、溶融状態のうちに、あるいはポリマーのガラス転移温度より少なくとも30℃上で液体等温浴4に導かれる。浴温はガラス転移温度(T_g)より少なくとも30℃上の温度に保ち、結晶化が進行するのに十分な分子の易動性を確保する。浴中のフィラメントは、等温条件下で迅速な配向を受ける。浴中の液体媒質は、フィラメント構造の径方向の均一性に寄与する等温結晶化条件を提供するだけでなく、摩擦抗力を加えて、走行フィラメントに巻き取り応力を及ぼし、高度分子配向に寄与する。

次に、フィラメントは望ましくは、LIB(液体等温浴)4の底部のすべりバルブ5を持つ孔を通して引き出され、密閉した液体捕捉装置6を通り、ガイド7及び8を通過して、ゴアットローラ9をまわり、パッケージ10の形で巻き取り装置に巻き取られる。LIB4からの余分な液体は液体捕集装置6で集められ、貯槽11に入れられ、次に流体循環装置12によってLIBに戻される。

スレッドライン上の巻き取り応力のレベルは、液温、粘度、深さ、フ

ィラメントと液体媒質の間の相対速度等のいくつかの要素に依存する。液体等温浴は、紡糸するフィラメントの性質によって選択した深さがあるが、通常約50センチメートルの深さである。本発明によれば、巻き取り応力は望ましくは、0.6から6g/d(デニール当たりのグラム数)、最も望ましくは1から5g/dの範囲に保たれる。浴から引き取る場合、フィラメントは、好ましくは1分当たり3000-7000メートルのオーダーの速度で巻き取る。

次に、フィラメントは望ましくは、約1.5以下の与えられた延伸比で延伸し、アニールする。これは、2つ以上のローラの間で1つ以上のヒーター上にファイバーを通す等の従来の方法で行なわれる。図2は引き取り、アニールのプロセスの例を示すが、フィラメントはパッケージ13から取り出されて、ローラ14、16、18上を走行する。ローラの上にファイバーを加熱するためにヒーター15、17が配置されている。次に、後処理したフィラメントはパッケージ19などに巻き取られる。図2はファイバーの紡糸と分離した操作で行なう、ファイバーの後処理を図示するが、ファイバーの後処理は、本発明の範囲内で紡糸操作と同一ラインで行なうことを記しておく。使用する延伸比は、通常約1.8-6.0以上の範囲にあ

る、従来のファイバーの後処理に使用する延伸比よりもかなり小さい。本発明の好ましい形として、フィラメントは、160-250℃で約1.5以下の延伸比、望ましくは約1.3以下の延伸比で延伸し、アニールする。

スレッドラインの改良と後処理の結果として到達した機械的性質は、特に低い延伸比で驚くべきものである。前述したように、従来のファイバーは高靱性を有するが、大きな熱収縮を伴う。対照的に、本発明によ

り製造されるファイバーは、極めて高い靱性とその他の機械的性質、特に以前に製造されたものよりも高いLASE-5%値(すなわち、5%の特定延びでの荷重)と十分に小さい熱収縮を有する。本発明の目的には、ASTM D885試験手順を一般的な手引きに使用して、ファイバーを約177℃で熱風に曝すことにより熱収縮を測定する。本発明の好ましい形として、ASTM D885試験手順を一般的な手引きとして使用して、約177℃で熱風に曝す場合、ファイバーの熱収縮は約10%以下である。紡糸したままのLIBフィラメントの破断時の伸びは比較的小さいために、フィラメントの性質の著しい向上は、特に驚くべきものである。破断時の伸びが比較的小さいことは、配向のレベルが高いことを示し、フィラメントは更なる後処理によって改善されないことを示唆する。更に、通常の後処理が有効であるためには、延伸比は比較的高くなければならない。このように、ファイバーの性質に劇的な向上を付与する場合に低い延伸比が有効なのは、予想外である。

加えて、次の例で例示するように、本発明によるフィラメントは通常、極めて高い複屈折、靱性、モジュラス、及び特定延びでの荷重を有する。本発明の好ましい形として、フィラメントは望ましくは、アニール当たり約4グラム以上のLASE-5%値、約0.2以上の複屈折、アニール当たり約9グラム以上の靱性、及びアニール当たり約100グラム以上のモジュラスを有する。

このような温和な後処理によりファイバーの性質が劇的に向上することの説明として、本発明者らは、ファイバーの優れた性質は、本発明により製造されるファイバー中に存在する多量の緊縮連結した(taut-tie)分子の関数であると考えている。緊縮連結(taut-tie)分子は、非晶性分

子よりも高度に配向している点で、結晶性分子と類似している。本発明のファイバー中に存在する多数の緊縮連結(taut-tie)分子は、LIB紡糸と温和な後処理の独特な組み合わせの結果であると考えられる。本発明により製造される熱可塑性ポリマーフィラメントは望ましくは、少なくとも約9%、好ましくは少なくとも約13.5%の緊縮連結(taut-tie)分子を有している。緊縮連結(taut-tie)分子を緩和するには、非晶性分子よりも更に温度に曝露する必要があるので、本発明のフィラメントは、従来のフィラメントよりも元の寸法を保ったまま、温度への曝露に耐えることができ、低熱収縮が達成される。これらのファイバーの多くは、タイヤコード製造等の高性能の最終用途を有し、強度、モジュラス及び寸法安定性が決定的であるために、高LASE-5%値及び低熱収縮により証拠付けられるような、高い寸法安定性は特に望ましい。

実施例

キャラクタリゼーションの方法

(a)複屈折

ニコン偏光顕微鏡に搭載したライツ(Leitz)20オーダーの傾斜コンペンセーターを使用して複屈折を測定した。コンペンセーターのユーザーマニュアルの指示に従った。(エルンスト・ライツ・ウエツラーGmbH、ライツ傾斜コンペンセーター用指示マニュアル及び表、No.550-058、イー・ウエツラー、ドイツ、1980)。平均の複屈折は5つの個々のファイバーサンプルに基づく。容積分率結晶化度は臭化ナトリウム密度勾配管で測定した密度から計算した。

(b)引張り試験

ASTM D3822-90により、インストロン試験機モデル1122を使用して、

靱性、最終伸び、初期モジュラス、及び5%の特定伸びでの荷重(LASE-5%)を測定した。25.4mmのゲージ長及び20mm/分の一定のクロスヘッド速度で、シングルファイバーサンプルを試験した。また、ヒステリシス測定にもこのインストロン試験機を使用した。元の長さが25.4mmのファイバーサンプルを5.0%伸び迄サイクルで引っ張った。信頼できる初期モジュラスを得るために、伸びの軸を拡大した。クロスヘッド速度は5mm/分に選び、チャート速度は500mm/分に選んだ。一連の

サイクルの最初の応力-歪み曲線からLASE-5% (5%の特定伸びでの荷重)を得た。サイクルは50回繰り返した。1回目及び50回目の応力-歪み曲線を記録した。これらのヒステリシス曲線から、永久歪みを計算した。各50回目の引っ張り曲線の残存歪みパーセントを5%の与えられた歪みで割って、永久歪みを計算した。

(c)煮沸時の(boil-off)収縮(BOS)及び熱収縮

沸水収縮率は、ASTM D2102-79によりファイバーサンプルを沸騰水中に5分間浸漬することによって測定した。熱収縮は、ASTM D885試験手順を一般的な手引きに使用して、熱風オープン中約177℃で測定した。

パーセント収縮は次の式

$$\text{収縮(\%)} = \frac{I_0 - I}{I_0} \times 100$$

により計算した。ここで、 I_0 は初期のファイバーの長さであり、 I は処理後のファイバーの長さである。

(d)密度及び結晶化度

ASTM D1505-68により測定を行なった。密度勾配管には臭化ナトリウム(NaBr)が入れられている。相対的な容積分率結晶化度を

$$X_c = \frac{P - P_a}{P_c - P_a}$$

として計算した。ここで、 P はファイバー密度の測定値、 P_a は非晶質相の密度、 P_c は結晶質相の密度である。 P_a 及び P_c の値は、それぞれ1.335g/cm³と1.455g/cm³である(エル・イー・アレクサンダー、「ポリマー科学におけるX線回折の方法(X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science)」、191、レプリント版、クリーガー(1985))。

(e)ファイバーデニール

ファイバーデニールは、ASTM D 1577により振動計による方法によって測定した。サンプルの線密度は、次の式

$$\text{線密度(g/mの単位)} = t / (4L^2 F)$$

に基づいて計算した。ここで、 t はファイバーにかかる予備張力、 L は有効なフ

イバーの長さ、 f は基本共鳴周波数である。

実施例 1

0.97dL/gの固有粘度及び約29,400の粘度分子量 M_v のポリエチレンテレフタレート(PET)チップを使用した。押し出す前に、PETチップを140℃で少なくとも16時間真空オープン中で乾燥した。紡糸温度は298℃に設定した。0.6mm径のオリフィスを持った普通の紡糸口金を使用し、295℃に設定した5cmの加熱したスリーブを紡糸口金の下に取り付け、均一な表面温度を維持した。特定しない限り、フィラメント当たりの紡糸したままのデニールは4.5に設定した。LIB紡糸法を使用して、実験サンプルを製造し、一方で、押し出し、急冷、巻き取り及び後処理からなる、伝統的な紡糸プロセスの方法を使用して、対照(すなわち、手を加えない(unperturbed))フィラメントを製造した。

液体等温浴(LIB)プロセスにおいては、浴の底が紡糸口金から100cm

となるように、液体浴を配置した。液体媒体の1、2-プロパンジオールを175℃に加熱し、巻き取り速度を2000-5000m/分の範囲に設定した。液体浴の深さは2000-4000m/分の巻き取り速度に対しては45cm、4000-5000m/分の巻き取り速度に対しては30cmに維持した。5000m/分では、液体浴は20、25、及び30cmの深さに維持した。

液体捕集装置を液体等温浴の下に配置し、加熱した液体を集めて、循環し、スレッドラインは方向変更せずに、垂直、下方に走行できた。下流では、スピンドラインは外気で23℃で冷却され、高速ゴダットローラで巻き取った。手を加えないプロセスにおいては、スレッドラインは外気のみで急冷した。次に、紡糸したままのファイバーの一部を選び、180℃での延伸と220℃でのアニールからなる連続後処理プロセスにかけた。紡糸したままのファイバーは、延伸ステップにおいて最大に近い延伸比で、またアニールステップにおいて最少の延伸比で延伸して、スレッドラインの応力を維持し、収縮を最少にした。表1に示すように、この例に使用した延伸比は1.1と1.2であった。

この例の結果を表1に示す。

示したように、後処理したLIB紡糸ファイバーは、高モジュラス、高強度、及

び特定延びでの荷重-5% (LASE-5%値) を有する。例えば、後処理したLIB紡糸ファイバーに対するLASE-5%値は、比較として市販のファイバーでは2.94-3.31gpdに対して、5.48-5.78gpdの範囲である。加えて、後処理したLIB紡糸ファイバーの熱収縮は、従来の低収縮ファイバーよりも小さく、優れている。LASE-5%及び熱収縮は、寸法安定性の2つの主要な要素と考えられ、このように、本発明のファイバーは従来のものより高い寸法安定性を有する。

LIB紡糸ファイバーは通常、高度の非晶質の配向、低結晶化度、及び比較的高い強度と初期モジュラスの独特の構造的性質を有する。また、LIB紡糸ファイバーは従来の紡糸方法で製造したものより高い複屈折を示す傾向がある。例えば、伝統的な紡糸したままのフィラメントの複屈折は約0.07-0.10であり、後処理と結果として、約0.19-0.20に増大する。比較として、LIB紡糸法で製造したPETフィラメントの複屈折は約0.17-0.21である。

既に述べたように、従来法により製造したフィラメントは、複屈折の増加を生じさせるには、通常1.8-6.0のオーダーの高い延伸比を必要とする。驚いたことには、LIBの紡糸したままのフィラメントの複屈折が単一の延伸ステップで以前には到達できなかったレベル迄増大することが見出され、更に、驚いたことには、極めて低い延伸比だけで高複屈折を達成できる。従来のフィラメントの複屈折と本発明のそれとの間の著しい差異を図3に図示する。更に、図4に示すように、本発明の後処理したファイバーは、後処理プロセスにおいて径方向の均一性を維持している。伝統的な高速紡糸プロセスで生じる、径方向の不均一性とマイクロボイドは、意図した用途にファイバーを受け入れられ難くする、深刻な構造欠陥であると考えられるために、このことは重要な特徴である。例えば、PETフィラメントの複屈折は、1.3以下の延伸比、あるいは1.2以下の延伸比でも、0.17-0.21の紡糸したままのLIBのレベルから0.22-0.23に増加する。

本発明のフィラメントで達成した、卓越した機械的性質と優れた寸法安定性を付与するのに必要な延伸比が低いことは驚くべきことであるのには、更に理由がある。一般に、伝統的な高速紡糸プロセスにおいては、

他のことが同等であれば、低結晶化度のファイバーは、高結晶化度のファイバーよりも高い延伸性を有する。従って、LIBの紡糸したままのフィラメントの結晶化度は、従来法で高速で紡糸したものよりも低いので、LIBの紡糸したままのフィラメントは、従来法で製造されるフィラメントよりも高い延伸比を必要とする。

本発明者らは、LIB紡糸の結果、後処理で予期しない結果をもたらす第3の形態的な相が生じると考えている。基本的に、第3の相、すなわち緊縮連結(taut-tie)分子の相は、伝統的に「結晶性」及び「非晶性」と称される形態相の中間にあるものである。緊縮連結(taut-tie)分子は、従来「非晶性」相と称される分子に比較して、延伸され、配列し、規則的であるが、結晶性分子ほどには規則的でないと考えられている。

緊縮連結(taut-tie)分子が存在することを更に証拠付けるのは、従来の紡糸したままのフィラメントとLIBの紡糸したままのフィラメントの沸水収縮率の比較である。従来の高速紡糸においては、結晶化度が増加するにしたがい、沸水収縮率は減少する(ジー・ヴァシラトス、ジー・エッチ・ノックス、エッチ・アール・イー・フランクフォート、「高速ファイバー紡糸」、14章、エイ・ジアビッキ、エッチ・カワイ編、ワイリー・インターサイエンス(1976))。対照的に、LIBの紡糸したままのフィラメントの場合には、結晶化度の減少と共に沸水収縮率は減少する。このことによって、緊縮連結(taut-tie)分子の相の存在が支持される。

緊縮連結(taut-tie)分子の量(TTM%)は、次の式を使用して計算できる。

緊縮連結(taut-tie)分子相のモジュラスは結晶相のモジュラスに等しく、次の式で計算されるという仮定のもとに、(TTM%)は並列-直列3相モデルをベースに計算される

(エム・カメザワ、ケイ・ヤマダ、エム・タカヤナギ、J. Appl. Polym. Sci., 24, 1227, (1979))。

$$TTM\% = \frac{V_c E_c (E_c - E_a) - E_a (E_c - E)}{V_c E_c (E_c - E_a) - E_a (E_c - E)}$$

ここで、 $V_c = 1 - X_c$ で、 X_c は上に掲げた式、部分的に(d)「密度と結晶化度」からで

あり、 E_i はgpd単位の初期モジュラスであり、 E_c は結晶のモジュラスであり(=110Gpa)(シー・エル・チョイ、エム・イトウ、アール・エス・ポーター、J. Polym. Sci., Polym. Phys., 21, 1427(1983)、ティー・シスルスワイト、アール・ジェイクウェイス、アイ・エム・ワード、"Polymer"、29, 61(1988))、 E_a は非晶質のモジュラス(=2.1Gpa)(チョイら)であり、Gpa単位は、式

$$[\text{gpd}] = [\text{Gpa}] \times 11.33/P$$

(エッチ・エッチ・ヤング、「ケブラー・アラミド・ファイバー」、187、ワイリー(1992))を適用することによりgpd単位に変換でき、 P =ファイバー密度の測定値である。

表2は5000m/分の巻き取り速度で紡糸した、紡糸したままのLIBファイバーにおける緊縮連結(taut-tie)分子相の分率、初期モジュラス、及び結晶化度に及ぼすLIB深さの影響を示す。また、手を加えない(LIB無し)紡糸したままのファイバーに対する値も比較のために含んでいる。

表 2

緊縮連結(taut-tie)分子相の分率、初期モジュラス、及び結晶化度に及ぼす LIB 深さの影響

LIB 深さ (cm)	緊縮連結分子相 の分率(%)	初期モジュラス (gpd)	X_c (%)
2 0	1 0 . 6 9	1 1 7 . 2	3 2 . 3
2 5	1 2 . 2 1	1 2 9 . 7	2 7 . 7
3 0	1 3 . 3 1	1 3 9 . 4	2 9 . 1
LIB なし	4 . 0 6	6 2 . 5	3 9 . 5

図5は、従来のファイバーに含まれる分率と比較しながら、後処理したLIB紡糸のファイバーの緊縮連結(taut-tie)分子相の分率を図示する。グラフに図示するように、後処理したLIB紡糸のファイバーにおける緊縮連結(taut-tie)分子相の分率は、従来のファイバーにおけるよりも高い。

実施例 2

この例においては、60/40重量%のフェノール/テトラクロロエチレン中25℃で測定した、0.97dL/gと0.60dL/gの固有粘度の2種のPETチップを使用した。サン

ブルの命名と作製条件は下の表3に載せた。サンプルA及びCは、それぞれ、低分子量及び高分子量のチップによって、液体等温浴(LIB)紡糸プロセスを使用して製造した、紡糸したままのフィラメントである。液体等温浴(LIB)紡糸プロセスは上述したのと同じである。

サンプルAは、5000m/分の巻き取り速度で、浴の底が紡糸口金から100cmに位置するようにして製造し、液体浴の深さと温度はそれぞれ、20cmと-150℃に固定した。サンプルCは、4500m/分の巻き取り速度で、浴の底が紡糸口金から180cmに位置するようにして製造し、液体浴の深

さと温度はそれぞれ、30cmと160℃に固定した。これらの紡糸したままのフィラメント(AとC)は両方とも、1.16-1.17の与えられた延伸比で、180℃で延伸し、200℃でアニールした。表3に示すように、サンプルAから製造した延伸アニールフィラメントはサンプルBと命名し、サンプルCから製造した延伸アニールフィラメントはサンプルDと命名した。伝統的な2ステッププロセスで製造した、2つの市販PETヤーンサンプル(EとF)も表3に載せた。これらの市販サンプルの製造に関する詳細は入手できないが、これらのサンプルの機械的性質と収縮性を比較すると、明確に区別できる特徴が認められる。

表4に示すように、従来のヤーンは、高靱性を有するが、特徴的な、好ましくない、高収縮性を有する。HMLS(高モジュラス/低収縮)タイヤヤーンは比較的低収縮であるが、好ましくない程低靱性である。これら2つのサンプルはマルチフィラメントヤーンで入手し、比較研究のためにシングルファイバーに分離した。サンプル試験の結果を表4及び5、図6-8に概括した。

表 5

例 2 で製造したファイバーの構造分析

サンプル	結晶化度 $X_c(\%)$	複屈折 Δn	結晶質配向 ファクター f_c	非晶質配向 f_a
A	20.0	0.222	0.936	0.822
B	53.8	0.235	0.979	0.938
C	15.2	0.214	0.940	0.783
D	50.2	0.237	0.973	0.946
E	48.6	0.215	0.969	0.788
F	47.5	0.202	0.951	0.713

示しているように、靱性とモジュラスは、LIBの紡糸したままのもののレベルから、市販ファイバーで到達したレベルよりも更に高いレベル

に増加した。更に、収縮は紡糸したままのレベルから顕著に低減した。加えて、LASE-5%値は市販ファイバーで到達したものよりも高い。

このように、これらの結果によって、本発明のフィラメントは、市販ファイバーより優れた機械的性質を持つだけでなく、優れた寸法安定性を持つことが明示される。

更に、後処理の結果として、複屈折が増加して、市販ファイバーで到達したものよりも著しく高いレベルに到達した。

図7に示すように、初期モジュラス(すなわち、ファイバーが0.5%の伸びの時点のモジュラス)は比較的高いにも拘わらず、降伏点(すなわち、到達した最少のモジュラス)の後に到達する最大モジュラスは、初期モジュラスよりも著しく高い。好ましくは、降伏点の後に到達する最大モジュラスは、少なくとも約10g/d、更に好ましくは約20g/dで、初期モジュラスよりも高い。グラフに図示するように、降伏点はモジュラスの最初の落ち込みの最低点で示され、最大モジュラスは降伏点の後に続く上昇カーブのピークで示される。次には、引き続きモジュラスの下降が後続する。更には、最終モジュラス(図7の歪み対モジュラス曲線の最終ポイントで示される)は、市販ファイバーよりも、LIB紡糸の後処理したファイバーのほうが著しく高い。好ましくは、このファイバーの最終モジュラスは、約35g/d以上、更に好ましくは約50g/d以上である。

表1
例1で製造したファイバーの性質

	粘性 (gpd)	伸び (%)	モジュラス (gpd)	LASE-5 (gpd)	BOS(%)	熱収縮 (%)
紡糸したままの LIB 1	8.3	14.8	128.8	3.64	11.5	15.6
LIB 1/DA *: DR=1.1	9.1	10.7	138.9	5.49	—	—
LIB1/DA *: DR=1.2	10.0	9.8	147.5	5.78	—	5.0
紡糸したままの LIB 2	9.6	10.5	139.4	5.07	10.0	15.2
LIB2/DA *: DR=1.1	10.3	8.7	140.9	5.48	—	4.9
手を加えないもの	4.1	67.5	62.5	1.23	3.0	3.5
手を加えないもの DA, DR=1.5	5.7	16.1	116.8	3.13	—	3.3
市販1	9.5	16.6	96.1	2.94	—	13.75
市販2	7.4	16.5	87.9	3.31	—	6

DA=延伸及びアニール、DR=延伸比、BOS=沸水収縮率

LIB 1=巻き取り速度 3500m/分、紡糸デニール6dpf(フィラメント当たりのデニール)、LIB 深さ 45cm

LIB 2=巻き取り速度 5000m/分、紡糸デニール4.5dpf、LIB 深さ 30cm

手を加えないものは従来の紡糸プロセス、巻き取り速度 5000m/分、紡糸デニール 4.5dpf

市販 1 = 従来の市販タイヤコード

市販 2 = 低収縮タイヤコード

* =後処理

表3

例2で製造したファイバースAMPLEの作製条件

SAMPLE	備考	紡糸		後処理			デニール
		巻き取り速度 (m/分)	LIB 温度 (°C)	温度	延伸	延伸比	
A	LIB 紡糸した ままのファイ バー(低 IV)	5000	150	—	—	—	5.06
B	Aからの LIB/DA *	—	—	180	200	1.17	4.34
C	LIB 紡糸した ままのファイ バー(高 IV)	4500	160	—	—	—	4.93
D	Cからの LIB/DA *	—	—	180	200	1.16	4.24
E	従来のタイヤ ヤーン	—	—	—	—	—	5.34
F	HMLS タイヤ ヤーン	—	—	—	—	—	2.77

(注: IV=固有粘度)

● = 後処理

表 4

例2で製造したファイバーの機械的性質・

サンプル	靱性 (g/d)	モジュラス (g/d)	伸び (%)	熱収縮 (%)	LASE-5% (g/d)	永久歪み (%)
A	7.98	124	8.3	11.5	4.86	—
B	9.50	146	6.3	3.8	7.28	0
C	8.80	129	8.9	13.8	5.00	—
D	10.3	128	9.1	3.8	5.10	6.2
E	9.50	96	16.6	13.7	3.08	27.6
F	7.40	88	16.5	5.9	3.79	9.2

● サンプルを識別するには表3を参照

【図1】

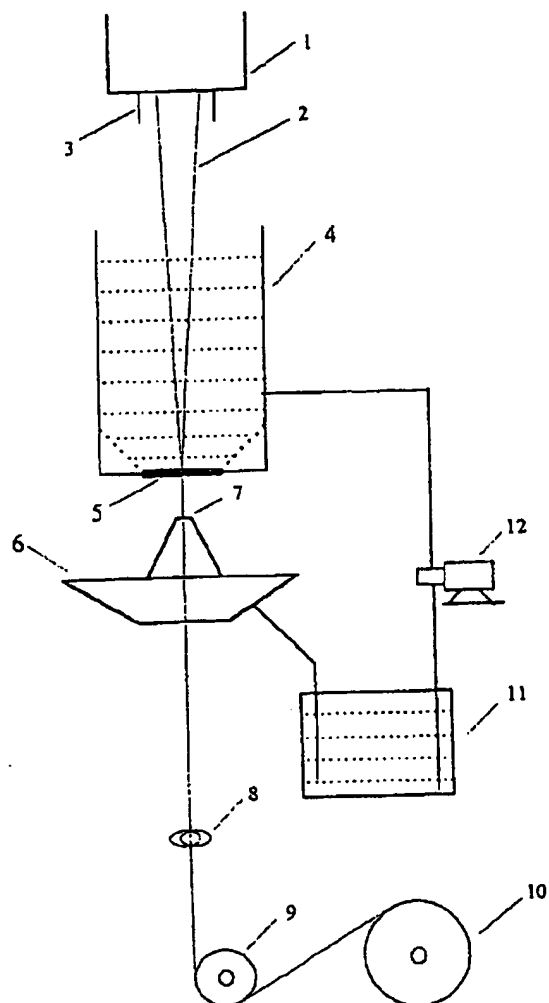


FIG. 1

【図2】

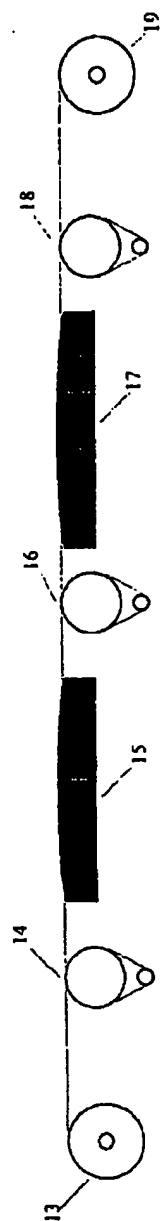


FIG. 2

【図3】

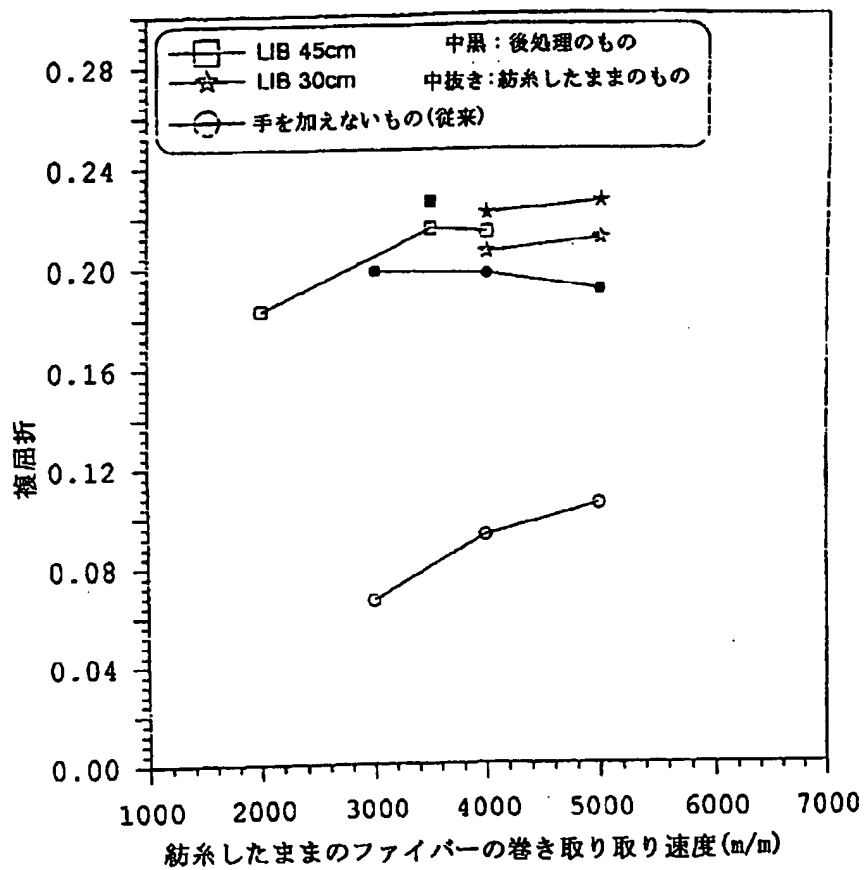


FIG. 3

【図4】

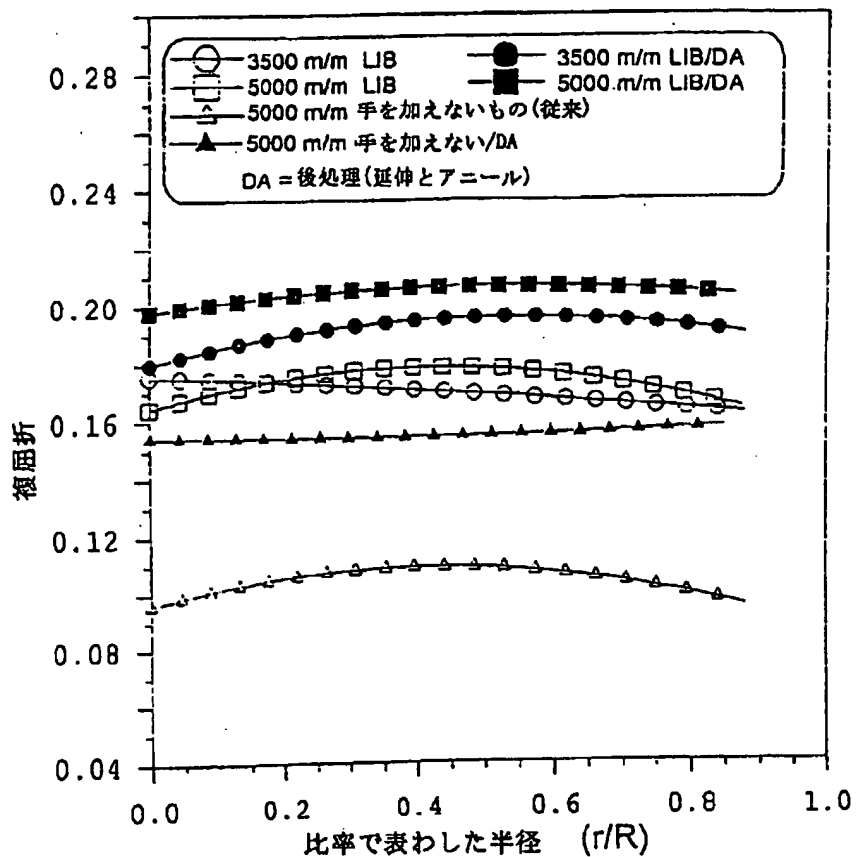


FIG. 4

【図5】

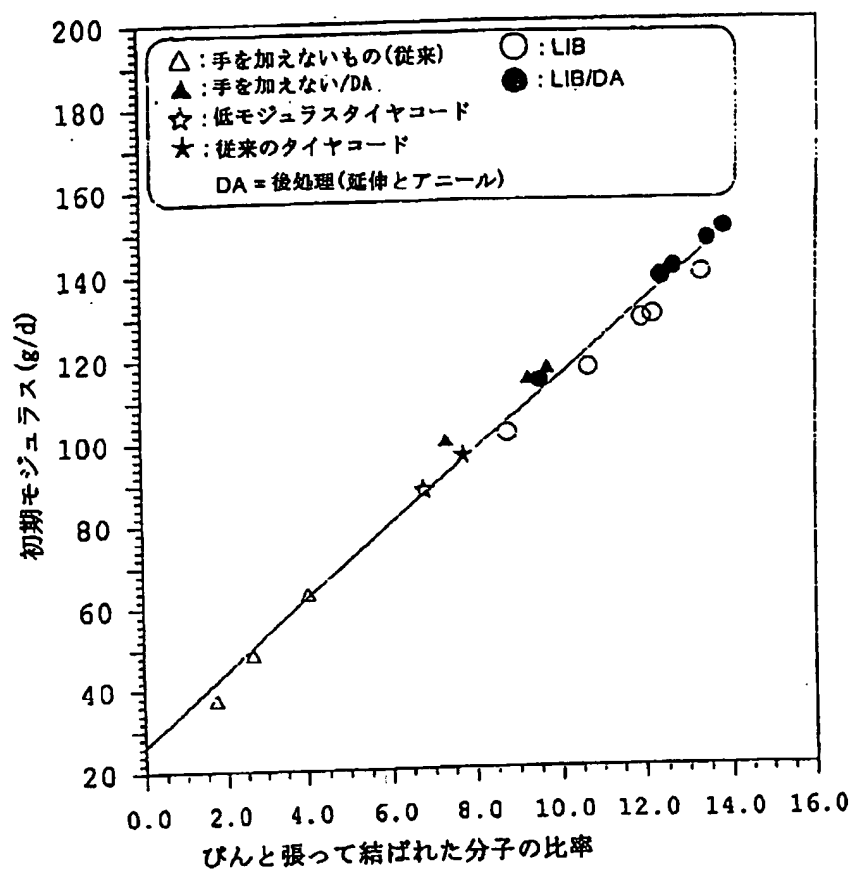


FIG. 5

【図6】

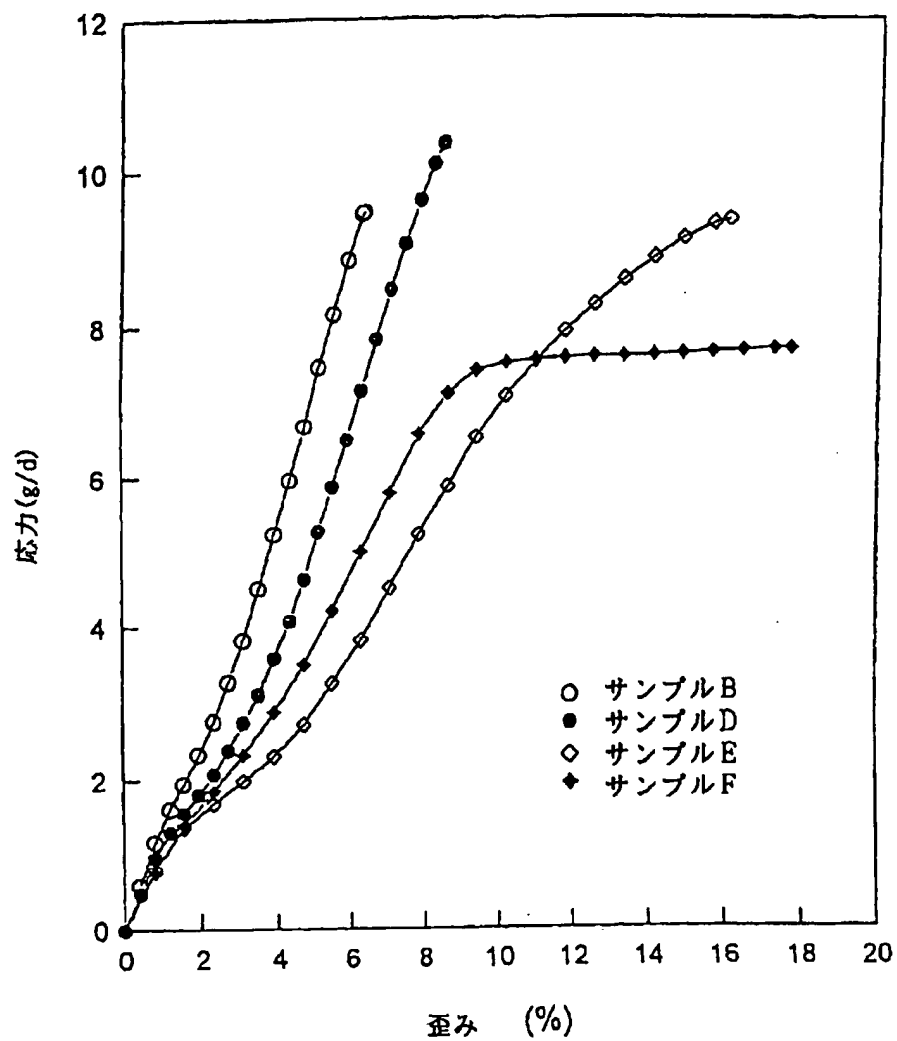


Fig. 6

【図7】

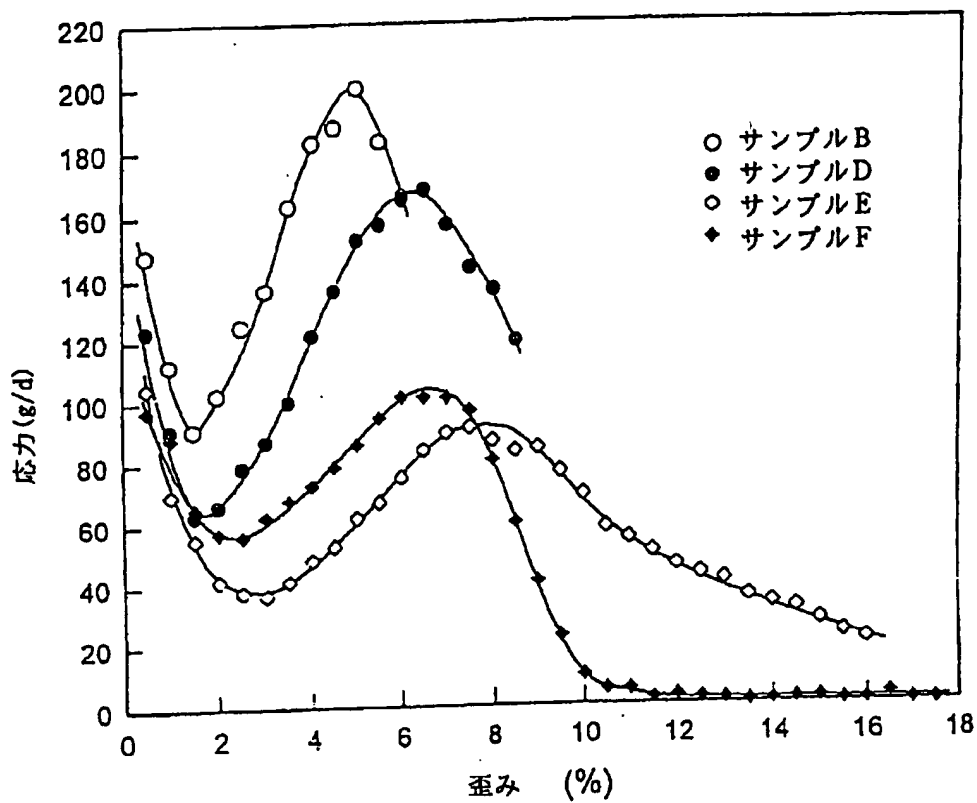


Fig. 7

【図8】

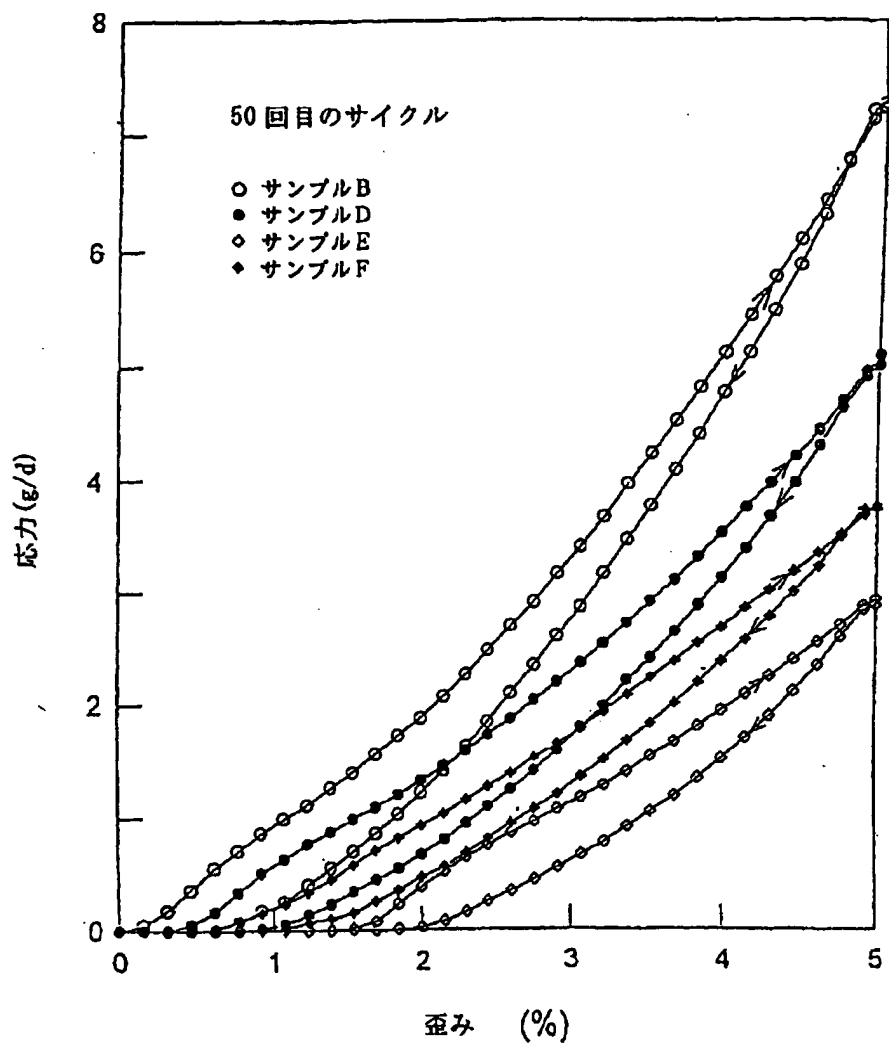


Fig. 8

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 97/07775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D01D5/088 D01F6/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 D01D D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 149 480 A (CUCULO JOHN A ET AL) 22 September 1992 cited in the application see abstract see column 4, line 55 - column 5, line 9; figure 1	1-32
A	US 5 403 659 A (NELSON CHARLES J ET AL) 4 April 1995 see abstract see column 6, line 18 - line 23; tables 2,5,7	1-32
A	US 4 923 662 A (KURITA KAZUO ET AL) 8 May 1990 see claims 1,2; figure 3; tables 1,2	1,2,5-9, 11-21, 26,28, 30,32

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "B" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is used to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

* "A" document number of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 September 1997

Date of mailing of the international search report

02.10.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentamt 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2640, Tx. 31 651 cpo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Westermayer, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Appl. No.

PCT/US 97/07775

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5149480 A	22-09-92	AT 118254 T	15-02-95
		AU 650886 B	07-07-94
		AU 7996191 A	10-12-91
		CA 2083291 A	19-11-91
		DE 69107303 D	23-03-95
		DE 69107303 T	28-09-95
		EP 0528992 A	03-03-93
		ES 2071998 T	01-07-95
		JP 5508443 T	25-11-93
		WO 9118133 A	28-11-91
		US 5405696 A	11-04-95
		US 5268133 A	07-12-93
US 5403659 A	04-04-95	US 5234764 A	10-08-93
		AU 634484 B	25-02-93
		AU 3960189 A	05-02-90
		CA 1336036 A	27-06-95
		CN 1039854 A	21-02-90
		EP 0423213 A	24-04-91
		JP 4504284 T	30-07-92
		KR 9707429 B	08-05-97
		WO 9000638 A	25-01-90
		US 5630976 A	20-05-97
		AU 637546 B	27-05-93
		AU 1608192 A	09-07-92
US 4923662 A	08-05-90	JP 1162820 A	27-06-89
		JP 2576555 B	29-01-97
		DE 3842884 A	06-07-89
		FR 2624887 A	23-06-89

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN

(72)発明者 タッカー, ボール・エイ
アメリカ合衆国、27603 ノース・キャロ
ライナ、ローリー、デンリー・ロード
6901

(72)発明者 ランドバーグ、ファーディナント
アメリカ合衆国、27529 ノース・キャロ
ライナ、ガーナー、ノヴェンバー・ストリ
ート 103

(72)発明者 チェン, ジェン・ヨウ
アメリカ合衆国、23831 ヴァージニア、
チェスター、レイク・フォールズ・ドライ
ヴ 11700、アパートメント 401

(72)発明者 ウー, ガン
中華人民共和国、100029 베이징、チャ
オヤン・ディストリクト、ヘビン・ストリ
ート、베이징・ユニヴァーシティ・オ
ヴ・ケミカル・テクノロジー、ユニヴァー
シティ・アパートメント、ビルディング
13、2-401

(72)発明者 チェン, ガオーユアン
アメリカ合衆国、27502 ノース・キャロ
ライナ、エイベックス、イーグルス・ウォ
ッチ・コート 2300

特表2001-519857

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第5区分

【発行日】平成15年5月13日(2003.5.13)

【公表番号】特表2001-519857(P2001-519857A)

【公表日】平成13年10月23日(2001.10.23)

【年通号数】

【出願番号】特願平9-540189

【国際特許分類第7版】

D01D 5/088

D01F 6/62 301
302

【F I】

D01D 5/088

D01F 6/62 301 P
302 D

手続補正書

補正の内容

平成14年12月3日

特許庁長官 太田 信一郎 殿

1 事件の表示

平成9年特許第540189号

2 補正をする者

氏 名 ノース・キャロライナ・ステイト・ユニヴァーシティ
国 籍 アメリカ合衆国

3 代理人

〒107-0052

住 所 東京都港区赤坂3丁目2番12号

坂本ノアビル8階

電話 03-3508-0108 (代表)

氏 名 (5006)弁理士 奥 山 尚 男
(ほか3名)

4 補正対象書類名

明細書、請求の範囲

5 補正対象項目名

明細書、請求の範囲

6 補正の内容

別紙の通り。

(1) 請求の範囲を別紙のように補正する。

(2) 明細書第5頁の上から第14行、明細書第6頁の上から第6行、明細書第9頁の下から第2行、明細書第9頁の下から第1行、明細書第10頁の上から第2行、明細書第10頁の上から第5行、明細書第10頁の上から第6行、明細書第15頁の上から第8行、明細書第15頁の上から第9行、明細書第15頁の上から第12行、明細書第15頁の下から第5行、明細書第15頁の下から第4行、明細書第15頁の下から第3行、明細書第16頁の下から第3行、明細書第17頁の下から第16行、明細書第17頁の下から第14行に、「系絡連結(tant-tie)分子」とあるのを、「トートタイモレキュール(tant-tie molecules)」と補正する。

(3) 明細書第17頁の表2を、別紙のように補正する。

請求の範囲

1. 少なくとも約9%のトータイルモレキュール(taut-ile molecules)及び約10%以下の熱収縮を有する延伸熱可塑性ポリマーフィラメント。
2. 上記フィラメントが約 0.2 以上の延伸率を有する請求項 1 に記載のフィラメント。
3. 上記フィラメントが少なくとも約 13.5%のトータイルモレキュール(taut-ile molecules)を有する請求項 1 あるいは 2 に記載のフィラメント。
4. 上記フィラメントがデニール (9000 メートルあたり 1 グラム) 当たり約 4 グラムより高い 145N-55N を有する請求項 1 から 3 のいずれか に記載のフィラメント。
5. 上記フィラメントがポリエステルを含む請求項 1 から 4 のいずれか に記載のフィラメント。
6. 上記フィラメントがポリエチレンテレフタレートを含む請求項 5 に記載のフィラメント。
7. 上記フィラメントがデニール (9000 メートルあたり 1 グラム) 当たり少なくとも約 100 グラムのモジュラスを有する請求項 1 から 6 のいずれか に記載のフィラメント。
8. 上記フィラメントがデニール (9000 メートルあたり 1 グラム) 当たり少なくとも約 8 グラムの断性を有する請求項 1 から 7 のいずれか に記載のフィラメント。
9. ファイバーを形成する溶融熱可塑性ポリマーを該ポリマーのガラス転移温度より少なくとも約 30℃ 上の温度の液体浴 (4) 中にフィラメントの形 (2) で押し出し、該浴を通過するフィラメントに応力をかけるために、フィラメントを 3000n/分より大きい速度で該浴から引き出し、フィラメントを約 1.5 以下の延伸比で延伸することを含むプロセスにより製造する熱可塑性ポリマーフィラメント。
10. 上記フィラメントが少なくとも約 9% のトータイルモレキュール(taut-ile molecules)を含む請求項 9 に記載のフィラメント。
11. 上記フィラメントが約 10% 以下の熱収縮を有する請求項 9 あるいは 10 に

記載の熱可塑性ポリマーフィラメント。

12. フィラメントがデニール (9000 メートルあたり 1 グラム) 当たり約 100 グラム以上のモジュラスを有する請求項 9 から 11 のいずれか に記載のフィラメント。
13. フィラメントが約 0.2 以上の延伸率を有する請求項 9 から 12 のいずれか に記載のフィラメント。
14. フィラメントがデニール (9000 メートルあたり 1 グラム) 当たり約 9 グラム以上の断性を有する請求項 9 から 13 のいずれか に記載のフィラメント。
15. フィラメントを延伸するステップが約 1.2 以下の延伸比で行なわれる請求項 13 から 14 のいずれか に記載のフィラメント。
16. フィラメントがポリエステルから形成される請求項 9 から 15 のいずれか に記載のフィラメント。
17. フィラメントがポリエチレンテレフタレートから形成される請求項 9 から 15 のいずれか に記載のフィラメント。
18. フィラメントがデニール (9000 メートルあたり 1 グラム) 当たり約 35 グラム以上の最終モジュラスを有する請求項 9 から 17 のいずれか に記載のフィラメント。
19. フィラメントがデニール (9000 メートルあたり 1 グラム) 当たり約 60 グラム以上の最終モジュラスを有する請求項 18 に記載のフィラメント。
20. 0-5 パーセントの間の湿気の荷重-断縮率サイクルにかけられているフィラメントの 50 日間の応力-歪み曲線においてデニール (9000 メートルあたり 1 グラム) 当たり 2.25 グラムの応力をかけた時の伸びが、約 1.4% 以下である請求項 1 から 19 のいずれか に記載のフィラメント。
21. 降伏点後の最大モジュラスが初期モジュラスよりも 1 デニール (9000 メートルあたり 1 グラム) 当たり少なくとも約 10% 高い、請求項 1 から 20 のいずれか に記載のフィラメント。
22. 最大モジュラスが初期モジュラスよりも 1 デニール (9000 メートルあたり 1 グラム) 当たり少なくとも約 20% 高い請求項 21 に記載の熱可塑性ポリマーフィラメント。

23. 初期モジュラスが 1 デニール (9000 メートルあたり 1 グラム) 当たり少なくとも約 110 グラムである請求項 21 に記載の熱可塑性ポリマーフィラメント。
24. ファイバーを形成する溶融熱可塑性ポリマーをフィラメント(2)の形で押し出し、このように押し出したフィラメントをポリマーのガラス転移温度より少なくとも約 30℃ 上の温度の液体浴 (4) 中に導き、浴を通過するフィラメントに力をかけるために、フィラメントを 3000n/分より大きい速度で浴から引き出し、次に、フィラメントを約 1.5 以下の延伸比で延伸することを含む高速度延伸、高断性、高すばらさの溶融熱可塑性ポリマーフィラメントを製造するプロセス。
25. 更に、浴中でフィラメントに等張断縮条件をもたらし、液体浴を熱可塑性ポリマーのガラス転移温度より少なくとも約 30℃ 上の温度に維持することを含む請求項 24 に記載のプロセス。
26. 上記延伸ステップがフィラメントを約 1.3 以下の延伸比で延伸することを含む請求項 24 あるいは 25 に記載のプロセス。
27. フィラメントを延伸する上記ステップが少なくとも約 9% のトータイルモレキュール(taut-ile molecules)を有するフィラメントを生成するように延伸することを含む請求項 24 から 26 の一に記載のプロセス。
28. 上記押し出しステップがポリエステルを押し出すことを含む請求項 24 から 27 の一に記載のプロセス。
29. 上記延伸ステップが少なくとも約 13.5% のトータイルモレキュール(taut-ile molecules)を有するフィラメントを生成するように延伸することを含む請求項 24 から 28 の一に記載のプロセス。
30. フィラメントを延伸する上記ステップが 1 デニール (9000 メートルあたり 1 グラム) 当たり約 9 グラムより高い断性を有するフィラメントを生成するように延伸することを含む請求項 24 から 29 の一に記載のプロセス。

表 2

トータイルモレキュール相の分率、初期モジュラス、及び断縮率に及ぼす LTB 厚さの影響

LTB 厚さ (cm)	トータイルモレキュール相の分率 (%)	初期モジュラス (gpd)	ϵ (%)
2.0	10.69	117.2	32.3
2.5	12.21	129.7	27.7
3.0	13.31	139.4	29.1
LTB なし	4.06	62.5	39.5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.